10.9.2004

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 8月22日

出願番号 Application Number:

特願2003-298232

[ST. 10/C]:

 $P_{ij} \mathcal{M}_{ij}$ 

[JP2003-298232]

出 願 人 Applicant(s):

黒崎播磨株式会社

REC'D 0 4 NOV 2004

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月21日

1)1

11)



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 【書類名】 特許願 0310421KH0 【整理番号】 平成15年 8月22日 【提出日】 【あて先】 特許庁長官殿 B22D 11/10 【国際特許分類】 B22D 41/50 C04B 35/03 C04B 35/52 【発明者】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社 技 【住所又は居所】 術研究所内 森川 勝美 【氏名】 【発明者】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社 技 【住所又は居所】 術研究所内 【氏名】 吉富 丈記 【発明者】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社 技 【住所又は居所】 術研究所内 【氏名】 浅野 敬輔 【発明者】 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社 技 【住所又は居所】 術研究所内 内田 沙絵子 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 000170716 黑崎播磨株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 【識別番号】 100082164 【弁理士】 【氏名又は名称】 小堀 益 【電話番号】 092-451-8781 【選任した代理人】 【識別番号】 100105577 【弁理士】 【氏名又は名称】 堤 隆人 【電話番号】 092-451-8781 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 007087 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1 【物件名】 明細書 1 図面 1 【物件名】 要約書 1 【物件名】

【包括委任状番号】

9704096

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

内孔に溶鋼流旋回用羽根を設けた溶鋼の連続鋳造のための浸漬ノズルであって、

溶鋼と接触する内孔壁面層の少なくとも一部をCaO/MgO重量比および見掛け気孔率を制御した耐火物によって構成した溶鋼の連続鋳造のための浸漬ノズル。

#### 【請求項2】

溶鋼と接触する内孔壁面層を構成する耐火物が、MgO&CaOの成分の合計が 65 質量 %以上であり、その CaO/MgOの重量比が 0.4~2.3 で残部はカーボンを主成分 とし、見掛け気孔率が 5~25%である耐火物を厚さ 3~20 mmの環状の耐火物層として用いる請求項 1 に記載の溶鋼の連続鋳造のための浸漬ノズル。

#### 【請求項3】

内孔に設けた溶鋼流旋回用羽根の上方位置に、内孔内の溶鋼流にガスを吐出するガス吐出部を設けた請求項1または2に記載の溶鋼の連続鋳造のための浸漬ノズル。

## 【請求項4】

溶湯容器の上ノズル部からその下流に配設され、溶鋼と接触する内孔部壁面層の一部もしくは全部を、CaO/MgOの重量比が0.4~2.3であり、且つ、MgOとCaOの成分値合計が65質量%以上と残部がカーボンを主成分とし、見掛け気孔率が5~25%である厚さ3~20mmの環状耐火物層で形成した浸漬ノズルを含む連続鋳造用ノズルを用いる清浄鋼の連続鋳造方法であって、

前記浸漬ノズルの内孔に設置する溶鋼流旋回用羽根より上方から前記上ノズル部を含む間の内孔に設けられたガス吐出部から不活性ガスを噴出する清浄鋼の連続鋳造方法。

## 【魯類名】明細書

【発明の名称】鋼の連続鋳造用浸漬ノズルおよびそれを用いる鋼の連続鋳造方法 【技術分野】

## [0001]

本発明は、溶鋼の連続鋳造における取鍋、タンディッシュ等の溶湯容器に付設して使用される鋳造用ノズルであって、上ノズルと、スライディングノズル、中間ノズルあるいは下ノズル、それに、浸漬ノズルの組み合わせによる連続鋳造用ノズル、とくに、清浄鋼用の連続鋳造に適した連続鋳造用の浸漬ノズルと、その浸漬ノズルを用いる清浄鋼の連続鋳造方法に関する。

## 【背景技術】

## [0002]

従来から行われている連続鋳造の中、アルミキルド鋼の鋳造においては、A1添加により脱酸処理をしたときに、溶鋼中に生成されたA12O3系介在物が鋳造時に鋳造用ノズルの内壁面に付着、堆積して、ノズルの内口径が除々に小さくなるノズル閉塞現象が発生する。このノズル閉塞は鋳造用ノズルの耐用性を低下させるだけでなく、鋳型内に注入鋳造される際の溶鋼流の偏流現象を起こし、モールドパウダーの巻き込みやブローホールと呼ばれる泡の巻き込み等による鋳造欠陥を引き起こし、連続操業それ自体や鋼品質に支障をきたすことになる。

#### [0003]

このノズル閉塞現象を防止する対策としてAl2O3の付着し難い材質の使用やAl2O3の付着し難い構造とする等が種々提案されている。

#### [0004]

Al2O3の付着し難い材質の使用については、例えば、特許文献1に示されるように、ZrO2-CaO-C質の耐火物を使用し、CaO成分と溶鋼中のAl2O3系介在物を反応させ低融点溶融物を生成させることが知られている。しかしながら、溶鋼の清浄性が悪い場合には、低融点溶融物の生成と同時に、 $CaO\cdot6Al2O3$ のような溶鋼より高融点の化合物を生成するため十分な付着防止効果を得られない。

#### [0005]

また、 $Al_2O_3$ が付着し難い構造としては、特許文献 2に、ノズル内孔部に溶鋼を旋回流とするための螺旋状旋回羽根を設け、ノズル内部を流下する溶湯に旋回流を付与するとともに、螺旋状旋回羽根の設置条件や断面積などを調整することで螺旋状旋回羽根への $Al_2O_3$ 系介在物の付着も防止する浸漬ノズルが提案されている。しかしながら、この場合、螺旋状旋回羽根より下の部分では、旋回効果により密度の小さい $Al_2O_3$ 系介在物や気泡が中心に集まりやすく、ノズル内孔壁面と接触する機会が少なくなるため $Al_2O_3$ の付着防止効果や偏流対策として効果があるが、螺旋状旋回羽根から上方部でノズル内孔部の溶鋼液面部(二次メニスカス)までの内壁部分では溶鋼が淀みやすく $Al_2O_3$ の付着が大きくなる問題がある。

【特許文献1】特公平7-34978号

【特許文献2】特開2003-33846号

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

本発明の第1の課題は、内孔に螺旋状旋回羽根を設け、流下する溶鋼を旋回流として偏流をなくし、壁面へのAl2O3系介在物の付着を防止する清浄鋼用連続鋳造用ノズルにおいて、偏流対策としての前記旋回羽根の効果を十分に発揮できる構造を提供することにある。

## [0007]

また、第2の課題は、とくに、取鍋、タンディシュ等の溶鋼容器からのアルミキルド鋼の連続鋳造に際して、連続鋳造用ノズル内の溶鋼と接触する内孔壁面への $Al_2O_3$ 系介在物付着量を減少させることにある。

## 【課題を解決するための手段】

## [0008]

本発明は内孔に溶鋼流旋回用羽根(以下旋回羽根と言う)を設けた溶鋼の連続鋳造のための浸漬ノズルであって、溶鋼と接触する内孔壁面層(以下内層と言う)の少なくとも一部をCaO/MgO重量比および見掛け気孔率を制御した耐火物によって構成したことことを特徴とする。

## [0009]

前記内層を構成する耐火物としては、MgOとCaOの成分値の合計が65質量%以上であり、そのCaO/MgOの重量比が<math>0.4~2.3より好ましくは、0.6~1.5で、残部はカーボンを主成分として、見掛け気孔率が5~25%である耐火物を厚さ3~20mmの環状の耐火物層として用いる。

## [0010]

本発明における化学成分値は、内孔部壁面層が非酸化または還元雰囲気下で900~1 200℃程度の熱処理を施した後の値によって表わすものである。

#### [0011]

CaO/MgOの重量比が 0. 4 より低いと  $Al_2O_3$  系介在物の付着が多くなり、閉塞現象が生じ易くなり、逆に 2. 3 を越えると  $Al_2O_3$  系介在物の付着はないが、  $CaO\cdot Al_2O_3$  の低溶融物が生成され耐火物側の溶損量が増大する。

## [0012]

さらに、C a O と M g O の成分値の合計が 6 5 質量%以上とし、残部の主成分が黒鉛やレジンなどの炭からなるカーボンであり、35~1 質量%の範囲内とすることで熱衝撃性に優れた内層となる。C a O と M g ○ の成分値合計が 6 5 質量%未満の場合には、カーボンの溶鋼への溶解現象が激しくなり、溶損量が増大する。その他成分としてカーボンの酸化防止を目的に B 4 C、S i C、A 1、S i 等を 5 質量%以内で別途含ませることができる。なお、この成分値において原料中の混入が避けられない不純物の値は除いて表示した

#### [0013]

CaOやMgO成分原料としては、天然の石灰石、大理石、ドロマイト鉱、消石灰、マグネシアクリンカー、ドロマイトクリンカー、カルシアクリンカー、セメントクリンカーなどの他、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを含む弗素化合物も使用できる。

## [0014]

耐火物の製品段階での見掛け気孔率は緻密であるほど、耐溶損性やAl2O3の耐付着性面で良くなるが、実質的な見掛け気孔率は5~25%であることが必要である。より好ましくは10~20%である。内層の見掛け気孔率が5%未満では耐熱衝撃性が低下し、発生応力の増大に伴う押し割り現象が発生し易くなる。また、見掛け気孔率が25%を越えた多孔質な材質を使用すると摩耗による溶損で長時間の操業に耐えることが難しくなる

#### [0015]

溶鋼と接触する内層の一部もしくは全部が、前記成分を有する耐火物からなる厚さ3~20mmの環状耐火物層とすることで閉塞現象は解消される。この内層の厚みが3mm未満であると実用的な長時間使用に対しては十分な閉塞防止効果が得られない。また、20mmを越えると使用時の溶鋼の熱により膨張率の大きい内層部がノズル本体を押し割る可能性が高くなる。

#### [0016]

ノズル内孔に配置した旋回羽根はテープ状にした耐火物を80~180°、好ましくは120°程度にひねった螺旋状のねじり形状に形成したものを使用することができる。その設置位置は吐出孔部での溶鋼の偏流が生じない位置であれば任意の箇所に設置できる。ノズル内孔の壁面は形成時に型枠抜き出しを容易にするため、流入口から吐出口に向けてわずかに先細りになるテーパーを形成するのがよく、また、旋回羽根を受ける段部あるいは突起を設けることもできる。

## [0017]

さらに、本発明においては、浸漬ノズルの内孔に設置した旋回羽根より上方で、溶鋼容器の上ノズル部を含む間の任意の箇所に設けられたガス吐出部から、溶鋼内へ不活性ガスを噴出することで、旋回羽根による偏流防止の効果との相乗効果によって溶鋼に優れた清浄効果をもたらす。すなわち、溶鋼中に噴出された不活性ガスは、旋回羽根より下流の溶鋼への旋回効果に伴う遠心力により、気泡ガスや溶鋼中のAl2O3系介在物が溶鋼との密度差から溶鋼流路の中央部分に集合し易くなり、溶鋼との接触の機会が増加する。その結果Al2O3系介在物が気泡ガスにトラップされる頻度が上昇し、さらに、バブリング効果による鋳型内部でのAl2O3系介在物の浮上が容易になり鋼の高清浄化につながる

## [0018]

このように、本発明の環状耐火物層と旋回羽根の配置および不活性ガスの噴出効果は、Al2O3系介在物付着の防止効果とともに鋳型内での溶鋼偏流防止を長時間維持可能とすることができ、鋼の高清浄化効果のみならず、操業の安定性向上となり、鋼の品質向上や安定性、製造コストダウンに大きく寄与することになる。なお、Al2O3系介在物の付着防止効果は、旋回羽根から上側のみの環状耐火物層の配置でほぼその目的は達成できるが旋回羽根より下部側も含め内層全部に設けることもできる。ガス噴出箇所は、旋回羽根より上部で溶鋼容器の上ノズルを含む間で、溶鋼流中に噴出できればその効果は変わらない。

## [0019]

本発明において、旋回羽根の材質について特に制限はないが、例えば、アルミナ・カーボン系、アルミナ・シリカ・カーボン系、ジルコニア・カーボン系、マグネシア・カーボン系、マグネシア・ライム系などが適宜使用できる。

## [0020]

また、浸漬ノズル本体の材質としては、一般的なアルミナ、ジルコニア、マグネシアのいずれか一種以上と炭素を主要成分とする耐火物が使用できる。さらに、パウダーライン部の材質は一般的なジルコニア・カーボン系の材質が使用できる。

## 【発明の効果】

## [0021]

従来の旋回羽根を設けたノズルは、旋回羽根より上方位置のノズル内孔の溶鋼液面部(二次メニスカス)までの内層箇所で、溶鋼が淀みやすくAl2O3系介在物の付着が大きくなっていたが、本発明の成分を持つ内層を設けることで、Al2O3系介在物は低溶融物を生成し溶鋼流とともに流下するため、旋回羽根から上側の溶鋼液面部(二次メニスカス)にかけてAl2O3系介在物の付着もなく、旋回羽根へのAl2O3系介在物の付着も防止することができる。

#### [0022]

これによって、ノズル閉塞を防止するとともに、旋回羽根により鋳型内での溶鋼偏流発生を押さえ長時間維持可能とすることができる。

#### [0023]

さらに、不活性ガスの噴出によるバブリングは、鋳型内でのAl2O3系介在物の浮上を促進して、溶鋼へのAl2O3系介在物の混入を防止することが可能になる。

#### [0024]

したがって、安定した操業条件で良好な高清浄度鋼品質が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

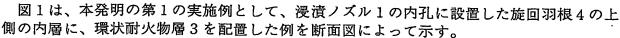
[0025]

#### 【実施例】

#### [0026]

以下本発明の実施例を図1、図2、図3によって説明する。

#### [0027]



## [0028]

図中、2は浸漬部分の溶鋼保温材であるパウダーによる侵食を保護するパウダーライン部、3は環状耐火物層である。

## [0029]

旋回羽根4は、浸漬ノズル1が溶鋼に浸漬されている状態で、溶鋼の流入口5から吐出口6までの長さ、内孔径などを総合して、スラグライン2より上側位置へ旋回羽根4を設置し吐出口6での溶鋼の偏流の発生を防止している。

#### [0030]

図2は、本発明の第2の実施例を示すもので、浸漬ノズル1の溶鋼が流通する内孔全域に環状耐火物層3を配置し、パウダーライン部2より上方位置に旋回羽根4を設置した状態を示す。

## [0031]

図3は、本発明の第3の実施例を示すもので、浸漬ノズル1の溶鋼流入口5近傍にガス吐出部7を設けられている例を、溶鋼容器13の底部に設けられた上ノズル12に取り付けた配置例によって示す。この例においては、浸漬ノズル1上部の外側に形成したガス供給口8から環状耐火物層3の背部のスリット9を通ってガス吐出部7から不活性ガスが溶鋼中に噴出される。ガス吐出部7は多孔質体や貫通孔形式等の通気性耐火物によって形成されている。

## [0032]

その配置は、本実施例によらず中間ノズル(下ノズル) 10, スラディングノズルプレート11、上ノズル12等の溶鋼流路に任意に設置することができる。上ノズル12に設置する場合は、ガス吐出部7に限らず全体を多孔質体によって構成した場合にも適用できる。

#### [0033]

以下に、上記図1と図2に示す本発明に係る浸漬ノズルを用いて鋳造テストを行った。

#### [0034]

浸漬ノズル本体の材質としては、 $Al_2O_3$ が4l質量%、 $SiO_2$ が2l8質量%、Cが3l質量%のアルミナ・シリカ・カーボン系を使用した。

#### [0035]

Cが30ppm、Siが0.03質量%、Mnが0.7質量%、Pが0.01質量%、Sが0.01質量%、Alが0.05質量%を含む極低炭アルミキルド鋼の鋳造テストを行った。

#### [0036]

鋳造時間は、いずれも250分で、Al2O3系介在物の付着層の厚みと溶損量を比較した。テストに供した浸漬ノズルの配材パターン及び鋳造試験後における吐出口近傍の内壁面のAl2O3系介在物付着厚みや溶損厚みについて調査した。

#### [0037]

【表1】

\* サンプル Φ:120/ Φ80の円筒形

同表に示されるとおり、実施例  $1\sim5$  は、A  $1_2$  O 3 介在物の付着も少なく良好な状態を示した。これに対して、C a O / M g O 重量比が 0. 3以下である比較例 1、2 は A  $1_2$  O 3 の付着速度が大きかった。C a O / M g O 重量比が 2. 3 より大きい比較例 3、4 は A  $1_2$  O 3 の付着はしないが、溶損が増加する傾向があった。熱衝撃を与えたときに亀裂が発生する温度差  $\Delta$  T はカーボンを多量に含まないため 1 O O O  $\Delta$  以下と何れも低かった。

【表2】

		比較	(M)	#	超	例
		2	9	9	2	∞
	C a O + M g O 重量計	55.0	6 0 . 0	65.0	8 5. 0	95.0
	CaO/MgO重量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
金 分	MgO (質量%)	27.5	30.0	3 2. 5	4 2. 5	47.5
成分	CaO (質量%)	27.5	3 0.0	3 2. 5	42.5	47.5
3	C (質量%)	45.0	4 0 . 0	35.0	15.0	5.0
戸	アルミナ付着速度 (㎜/㎜in)	-0.8	-0.3	-0.1	-0.03	-0.01
₹ 1)±	付着評価	×溶損大	×熔損大	〇良好	〇良好	〇良好
Į.	耐熱衝擊性△T温度*	>1500	>1500	1350	1 1 0 0	1000

サンプル Φ:120/ Φ80の円筒形

表 2 は、C a O / M g O 重量比を 1 に固定して、カーボン量を変化させた例である。カーボン含有量により 1 0 0 0 ℃以上の Δ T を持たせていることがわかる。 【 0 0 3 8】 実施例  $6\sim8$  においては、カーボン量が 35 質量%以内、すなわち CaO とMgO の合量は 65 質量%以上では溶損も  $A1_2O_3$  付着もなくバランスの良い状態を示している。一方、比較例 5、 6 はあまりにカーボン量が多いため、 $A1_2O_3$  付着試験ではカーボンと溶鋼が反応して著しく溶損現象が発生している。

## 【表3】

鈱
2
85.0
1.0
42.5
42.5
15.0
rc
- 0.03
〇 良好
1 1 0 0

サンプル Φ:120/ Φ80の円筒形

表 3 は、実施例 7 の材質で成形圧力を 3 0 0 k g / c m  $^2$  から 2 5 0 0 k g / c m  $^2$  まで順次変更した場合の、約 1 0 0 0  $\mathbb C$ での還元焼成後の見掛け気孔率を変化させたサンプルでの A 1 2 O 3 付着評価を行った結果を示す。

## [0039]

見掛け気孔率が25%以内である実施例 $7、9、10は、僅かな溶損が<math>A12O_3$ の付着を無くし、良好な状態を示した。これに対して、気孔率が28%以上の比較例 $7、8はA12O_3$ の付着はないが、溶損が大きかった。気孔率が3%の比較例9は、溶損、 $A12O_3$ の付着性については問題ないが、耐熱衝撃性に劣っていた。

## 【表 4】

	比較例10	実施例11
ノズル構造	図 3	図 3
アルゴンガス量	0	3 NL/min
鋳片アルミナ介在物量 (指数表示)	1 0 0	4 0

表4は、図3に示す例で、表3に示す実施例7の内層を配置した浸漬ノズルで、不活性 ガスを旋回羽根より上部のガス吐出部の通気性耐火物より溶鋼中へ噴出させた場合の影響 を調査したものである。

## [0040]

#### [0041]

実施例7の内層を配設した浸漬ノズルは、図1、図2、図3のいずれの場合にもAl2O3系介在物の付着も皆無のためノズル閉塞現象もなく、旋回羽根の効果を鋳造時間中安定して維持することができ、鋳片および内部にも欠陥のない製品となり、また、図3のように不活性ガスを旋回羽根より上部のガス吐出部の通気性耐火物より溶鋼中へ噴出させた場合、Al2O3系介在物量が大幅に減少し、さらに、鋳片および内部にも欠陥のない高品質な製品を得ることができた。

## [0042]

一方、本発明の耐火物層の使用もなく旋回羽根を使用した場合は、旋回羽根上部の内壁面にAl2O3系介在物が7~8mmの層状に付着すると共に旋回羽根へも付着するため、安定操業に支障をきたした。

#### 【産業上の利用可能性】

#### [0043]

本発明は、溶鋼の連続鋳造おける取鍋、タンディッシュ等に付設して使用される鋳造用ノズルで、上ノズルと、スライディングノズル、及び下ノズル或いは中間ノズル、浸漬ノズルの組み合わせで、溶鋼に接する各ノズル内孔部壁面に本発明の環状耐火物層を配置したノズル閉塞防止と合わせ、浸漬ノズル内に設置した旋回羽根より上部でノズル内孔の溶鋼液面(二次メニスカス)で溶鋼滞留による旋回羽根へのAl2〇3系介在物の付着防止、バブリングとの相乗効果による清浄鋼用の連続鋳造に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### [0044]

【図1】浸漬ノズルの内孔部に旋回羽根を設置した上側の内層に、本発明の環状耐火物を配置した断面図を示す。

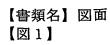
【図2】浸漬ノズル内孔部に旋回羽根を設置し、内層全てに本発明の環状耐火物を配置した断面図を示す。

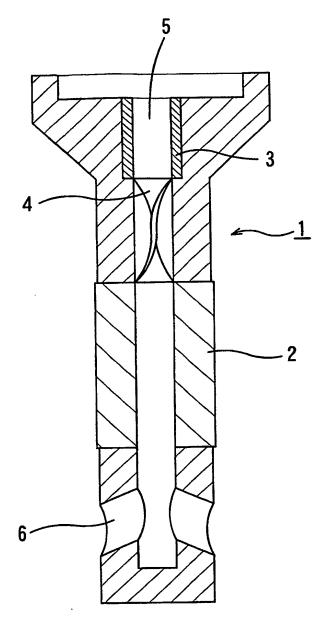
【図3】浸漬ノズルの内孔部に旋回羽根を設置した上側の内層に、本発明の環状耐火物を配置し、旋回羽根より上部に不活性ガスの吐出部を設けた断面図を示す。

## 【符号の説明】

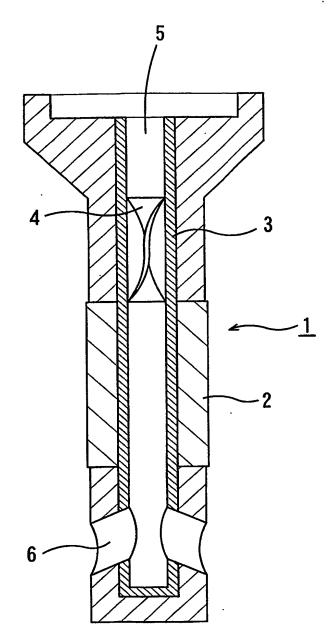
## [0045]

- 1 浸漬ノズル
- 2 パウダーライン
- 3 環状耐火物層
- 4 旋回羽根
- 5 流入口
- 6 吐出口
- 7 ガス吐出部
- 8 ガス供給口
- 9 スリット
- 10 中間ノズル(下ノズル)
- 11 スライディングノズルプレート
- 12 上ノズル
- 13 溶鋼容器

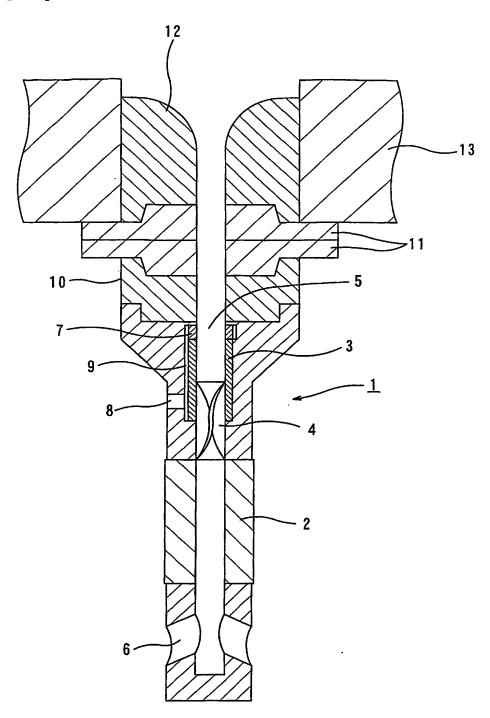












ページ:



【曹類名】要約書

【要約】

【課題】ノズル内孔部壁面へのAl203系介在物の付着をなくし、さらに、偏流対策としての旋回羽根の効果を十分に発揮できる清浄鋼用連続鋳造用ノズルの提供。

【解決手段】 CaO/MgO重量比および見掛け気孔率を制御した耐火物によって構成し内層を $3\sim20$ mmの厚さで環状耐火物3として設けた内孔に、旋回羽根4を設置することで、内孔壁面および旋回羽根4への $Al_2O_3$ 系介在物の付着の防止と長時間に渡る溶鋼の偏流防止が効果的に実施でき、さらに上ノズルから旋回羽根4上方位置間において不活性ガスを噴出させることで、 $Al_2O_3$ 系介在物の浮上を促進して溶鋼への混入を押さえ、操業の安定と良好な高清浄度鋼品質が得られる。

【選択図】 図1



特願2003-298232

## 出願人履歴情報

識別番号

[000170716]

1. 変更年月日 [変更理由]

2000年 4月 7日

发史理出」

名称変更

住 所 名

福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号

黑崎播磨株式会社